

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 28 日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/101020 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 20/26 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
A23L 3/3436 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)

(74) 代理人: 山口 巖, 外(YAMAGUCHI, Iwao et al.); 〒1410022 東京都品川区東五反田二丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305335

(22) 国際出願日: 2006 年 3 月 17 日 (17.03.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-083397 2005 年 3 月 23 日 (23.03.2005) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 田中 靖司 (TANAKA, Yasushi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

規則 4.17 に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXYGEN ABSORBENT AND OXYGEN-ABSORBING MULTILAYERED OBJECT

(54) 発明の名称: 酸素吸収剤及び酸素吸収性多層体

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide: an oxygen absorbent which has excellent oxygen absorption at room temperature, is reduced in metal content, and is less odorous after oxygen absorption; and an oxygen-absorbing multilayered object including an oxygen absorbent layer comprising the oxygen absorbent. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The oxygen absorbent comprises a cyclized conjugated diene polymer (A) and a cyclized conjugated diene polymer (B) having a percentage decrease in unsaturated-bond amount (%) lower by at least 5 points than that of the cyclized conjugated diene polymer (A). The cyclized conjugated diene polymer (A) preferably has a percentage decrease in unsaturated-bond amount (%) of 60% or higher, and the cyclized conjugated diene polymer (B) preferably has a percentage decrease in unsaturated-bond amount (%) lower than 60%. The oxygen-absorbing multilayered object comprises a gas-barrier material layer, an oxygen absorbent layer comprising the oxygen absorbent, and a sealing material layer, these layers being superposed in this order.

(57) 要約: 【課題】 室温における酸素吸収性に優れ、金属の含有量が少なく、酸素吸収時の臭気が少ない酸素吸収剤及びこの酸素吸収剤を含有する酸素吸収剤層を含有してなる酸素吸収性多層体を提供する。【解決手段】 共役ジエン重合体環化物 (A) と、共役ジエン重合体環化物 (A) の不飽和結合減少率 (%) よりも 5 ポイント以上小さい不飽和結合減少率 (%) を有する共役ジエン重合体環化物 (B) と、を含有してなる酸素吸収剤。共役ジエン重合体環化物 (A) の不飽和結合減少率が 60% 以上であることが好ましく、共役ジエン重合体環化物 (B) の不飽和結合減少率が 60% 未満であることが好ましい。ガスバリアー材層、上記酸素吸収剤を含有してなる酸素吸収剤層及び密封材層が、この順に積層されてなる酸素吸収性多層体。

明 細 書

酸素吸収剤及び酸素吸収性多層体

技術分野

- [0001] 本発明は、食品、医薬品等の酸素による品質の劣化を防ぐための酸素吸収剤及びこの酸素吸収剤を含有してなる酸素吸収剤層を含有してなる酸素吸収性多層体に関する。より詳しくは、室温における酸素吸収性に優れ、金属の含有量が少なく、酸素吸収後の臭気が少ない酸素吸収剤及びこの酸素吸収剤を含有する酸素吸収剤層を含有してなる酸素吸収性多層体に関する。

背景技術

- [0002] 食品、飲料、医薬品等は、酸素により品質の劣化が起こるため、それらを酸素不存在下又は酸素が極めて少ない条件下で、貯蔵することが要求される。

そのため、食品、飲料、医薬品等を貯蔵する容器又は包装内に窒素を充填することも行なわれているが、例えば、製造時にコストアップになる問題や一旦開封すると外部から空気が流入し、それ以後の品質劣化を防止することができなくなる問題がある。従って、容器又は包装内に残存する酸素を吸収させて、系内から酸素を除去する検討が種々行なわれている。

- [0003] 従来、容器又は包装内の酸素を除去する方法としては、鉄粉を主成分とする酸素吸収剤を内包した別個の小袋を配置する方法が広く利用されている。しかしながら、この方法は、低コストで酸素吸収速度も速いものの、異物検知のために金属探知機を使用する場合や、包装したまま電子レンジをかけたりする場合に不都合が生じる。

- [0004] そこで、樹脂製の容器又は包装材料において、容器又は包装材料自体に酸素吸収性を持たせる検討が行なわれている。

例えば、ポリ(α -ピネン)、ポリ(β -ピネン)、ポリ(ジペンテン)等のポリテルペン、及び、酸素吸収触媒として作用するネオデカン酸コバルト、オレイン酸コバルト等の遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献1)。

また、ポリイソプレン、1, 2-ポリブタジエン等の共役ジエン重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献2)。

更に、エチレンとシクロペンテンとの共重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献3)。

しかしながら、これらの特許文献に開示された各組成物は、酸素吸収性能が十分ではなく、また、包装容器内に酸素捕捉反応の副生成物によると考えられる独特の臭気を残すという問題がある。また、いずれも、遷移金属を含有するものであるため、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して包装材料の機械的強度が著しく低下したり、遷移金属塩が溶出したりする恐れがあり、用途によっては適用が困難である。

[0005] 特許文献1:国際公開第98/06779号パンフレット

特許文献2:特開2003-71992号公報

特許文献3:国際公開第01/003521号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、共役ジエン重合体環化物を有効成分とする酸素吸収剤が、遷移金属塩を触媒として添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後でも機械的強度が高く保持されることを見出し、共役ジエン重合体環化物を有効成分とする酸素吸収剤を提案した(特願2003-406464)。

その後、本発明者らは、上記酸素吸収剤について更に研究を進めた結果、酸素吸収剤を構成する共役ジエン重合体環化物として、相異なる特定範囲の不飽和結合減少率を有する二種類の共役ジエン重合体環化物を併用することにより、更に酸素吸収性を高め得ることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0007] かくして本発明によれば、共役ジエン重合体環化物(A)と、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)よりも5ポイント以上小さい不飽和結合減少率(%)を有する共役ジエン重合体環化物(B)と、を含有してなる酸素吸収剤が提供される。

本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率が60%以上であることが好ましく、65~75%であることが更に好ましい。

本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少

率が60%未満であることが好ましく、40～55%であることが更に好ましい。

- [0008] 本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)／共役ジエン重合体環化物(B)の含有量比率が、重量比で60／40～95／5であることが好ましい。

また、本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)及び共役ジエン重合体環化物(B)の重量平均分子量が共に10,000～1,000,000であることが好ましい。

- [0009] 本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)及び／又は共役ジエン重合体環化物(B)が、それぞれ独立して、ポリイソプレン環化物又はスチレンーイソプレンプロック共重合体環化物であることが好ましい。

また、本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)がスチレンーイソプレンプロック共重合体環化物であり、共役ジエン重合体環化物(B)がポリイソプレン環化物であることが好ましい。

また、本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)がポリイソプレン環化物であり、共役ジエン重合体環化物(B)がスチレンーイソプレンプロック共重合体環化物であることが好ましい。

- [0010] また、本発明によれば、共役ジエン重合体環化物(A)及び共役ジエン重合体環化物(B)並びに熱可塑性樹脂(C)を含有してなり、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量に対する(C)成分の比率が70重量%以下である酸素吸収剤が提供される。

上記本発明の酸素吸収剤において、熱可塑性樹脂が、ポリ α -オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、上記本発明の酸素吸収剤は10～8,000ppmの酸化防止剤を含有することが好ましい。

更に、本発明によれば、ガスバリアー材層、本発明の酸素吸収剤を含有してなる酸素吸収剤層、及び密封材層がこの順に積層されてなる酸素吸収性多層体が提供される。

上記本発明の酸素吸収性多層体は、フィルム又はシートの形態を有することが好ま

しい。

更に、本発明によれば、本発明の酸素吸収性多層体からなる包装容器が提供される。

発明の効果

- [0011] 本発明の酸素吸収剤は、酸素吸収性に優れ、残存臭気の問題を引き起こすことがない。この酸素吸収剤を使用して得られる本発明の酸素吸収性多層シートは、酸素吸収性に優れ、残存臭気の問題を引き起こすことがない。本発明の酸素吸収性多層体は、各種食品、化学品、医薬品、化粧品等の包装材料として好適である。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明の酸素吸収剤は、共役ジエン重合体環化物を含有してなる。

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られるものである。

共役ジエン重合体としては、共役ジエン単量体の単独重合体及び共重合体並びに共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体を使用することができる。

共役ジエン単量体は、特に限定されず、その具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0013] 共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-ブロモスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネ

ン等の環状オレフィン単量体; 1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン単量体; (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル; (メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のその他の(メタ)アクリル酸誘導体; 等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0014] 共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソプレン-イソブチレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体ゴム(EPDM)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体等を挙げることができる。中でも、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム及びスチレン-イソプレンブロック共重合体が好ましく、ポリイソプレンゴム及びスチレン-イソプレンブロック共重合体がより好ましい。

これらの共役ジエン重合体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0015] 共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは75モル%以上である。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、適切な範囲の不飽和結合減少率を得ることが困難になる恐れがある。

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタン等を触媒成分として含むチーグラ系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒又はラジカル重合触媒等の適切な触媒を用いて、溶液重合又は乳化重合により行われる。

- [0016] 本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、前記の共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られる。

環化反応に用いる酸触媒としては、公知のものが使用できる。その具体例としては、硫酸; フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2~18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスル

ホン酸、これらの無水物及びアルキルエステル等の有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄等のルイス酸；等が挙げられる。これらの酸触媒は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸がより好ましい。

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

[0017] 環化反応は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素溶媒中に溶解して行う。

炭化水素溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；等が挙げられる。これらの炭化水素溶媒の沸点は、70℃以上であることが好ましい。

共役ジエン重合体の重合反応に用いる溶媒と環化反応に用いる溶媒とは、同一種であってもよい。この場合は、重合反応が終了した重合反応液に環化反応用の酸触媒を添加して、重合反応に引き続いて環化反応を行うことができる。

炭化水素溶媒の使用量は、共役ジエン重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

[0018] 環化反応は、加圧、減圧及び大気圧のいずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましい。環化反応を、乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分によって引き起こされる副反応を抑えることができる。

環化反応における、反応温度や反応時間は、特に限定されない。反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは70～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

環化反応を行った後、常法により、酸触媒を不活性化し、酸触媒残渣を除去し、次いで炭化水素系溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を得ることがで

きる。

- [0019] 本発明の酸素吸収剤は、共役ジエン重合体環化物(A)と、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)よりも5ポイント以上小さい不飽和結合減少率(%)を有する共役ジエン重合体環化物(B)と、を含有してなることが必要である。

ここで、「5ポイント以上」とは、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率の数値が共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率の数値より5以上大きいことをいい、例えば、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率が75%であり、共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率が55%である場合、その不飽和結合減少率の差は、20ポイントである。

不飽和結合減少率が5ポイント以上異なる2種類の共役ジエン重合体環化物を併用することにより、室温における酸素吸収性が優れたものとなり、更に酸素吸収時の臭気を大幅に低下させることができる。

共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)と共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率(%)との差は、好ましくは10ポイント以上である。

- [0020] 本発明において、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率は、60%以上であることが好ましく、65～75%であることがより好ましい。

他方、共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率は、60%未満であることが好ましく、40～55%であることがより好ましい。

共役ジエン重合体環化物(A)及び共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率が、それぞれ、上記範囲内にあるとき、本発明の酸素吸収性多層体において、共役ジエン重合体環化物を含有してなる酸素吸収剤層の強度が優れたものとなり、また、酸素吸収剤層とガスバリアー材層、密封材層等の他の層との接着強度が優れたものとなる。

- [0021] また、本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)／共役ジエン重合体環化物(B)の含有量比率が、重量比で60／40～95／5であることが好ましい。共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(B)との含有量比率が上記範囲内にあるとき、室温での酸素吸収性に特に優れ、また、酸素吸収時の臭気の特に少ない酸素吸収剤を得ることができる。

[0022] 本発明の酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(B)のうちのどちらか一方がポリイソプレン環化物であり、もう一方がスチレンーイソプレン共重合体環化物である場合に、酸素吸収性能が特に優れ、好ましい。

[0023] 本発明の酸素吸収剤は、共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)よりも5ポイント以上小さい不飽和結合減少率(%)を有する共役ジエン重合体環化物(B)とを含有していればよいが、共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(B)とを混合して得られるものであることが好ましい。

混合の方法には特に制限がなく、公知の方法を用いることができる。例えば、共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(B)とを溶媒に溶かした後、概ね平坦な面上に溶液を塗布・乾燥する溶液キャスト法;共役ジエン重合体環化物(A)と共役ジエン重合体環化物(B)とを押出機、ニーダー、及び/又はバンバリーミキサー等の混練機で熔融混練する方法;等によって混合することができる。

また、共役ジエン重合体環化物(B)がポリイソプレン環化物であるときは、予め熱可塑性樹脂と混合することが、共役ジエン重合体環化物(B)の成型加工時の取り扱い性を向上させるので、好ましい。

[0024] 共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等を適宜選択して調節することができる。

所望の不飽和結合減少率を有する共役ジエン重合体環化物を得るためには、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等についてそれぞれあらかじめ検量線を作成して、これに基づいて環化反応を行う等の方法を採用すればよい。

ここで、不飽和結合減少率は、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、不飽和結合が環化反応によって減少した程度を表す指標であり、以下のようにして求められる数値である。即ち、プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、全プロトンのピーク面積に対する二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積の比率を、環化反応前後について、それぞれ求め、その減少率を計算する。

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率(\%)} = 100 \times (SB - SA) / SB$$

- [0025] 共役ジエン重合体環化物(A)及び共役ジエン重合体環化物(B)の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定される標準ポリスチレン換算値で、共に10,000～1,000,000であることが好ましく、20,000～700,000であることがより好ましく、30,000～500,000であることが更に好ましい。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、環化に供する共役ジエン重合体の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が低すぎると、フィルムに成形し難く、機械的強度が低くなる恐れがある。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が高すぎると、環化反応の際の溶液粘度が上昇して、取り扱い難くなると共に、押出成形する場合の加工性が低下する恐れがある。

共役ジエン重合体環化物のゲル(トルエン不溶分)量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないことが特に好ましい。ゲル量が多いと、フィルムにしたときに、その平滑性を損なう恐れがある。

- [0026] 本発明において、共役ジエン重合体環化物の加工時の安定性を担保するため、共役ジエン重合体環化物に酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤の量は、特に限定されないが、共役ジエン重合体環化物(A)の場合、その重量に対して、通常、10～8,000ppm、好ましくは50～5,000ppm、更に好ましくは100～3,000ppmの範囲である。また、共役ジエン重合体環化物(B)の場合、その重量に対して、

通常、10～8,000ppm、好ましくは30～5,000ppm、更に好ましくは50～3,000ppmの範囲である。

- [0027] また、本発明の酸素吸収剤における酸化防止剤の量は、通常、10～8,000ppm、好ましくは30～5,000ppm、更に好ましくは50～3,000ppmの範囲である。但し、酸化防止剤の添加量が多すぎると酸素吸収性を低下させるので、酸素吸収剤加工時の安定性を考慮しながら、添加量を適宜調節することが肝要である。
- [0028] 酸化防止剤は、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば、特に制限されない。このような酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードフェノール系、リン系及びラクトン系の酸化防止剤を挙げることができる。これらの酸化防止剤は、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。特に、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との併用が好ましい。また、アミン系光安定化剤(HALS)を添加してもよい。
- [0029] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスツールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*N,N'*-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-*t*-ブチル-*a,a',a''*-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-*p*-クレゾール、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'

ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェニルアクリレート、2ー[1ー(2ーヒドロキシー3, 5ージー t ーフェニル)エチル]ー4, 6ージー t ーペンチルフェニルアクリレート等を示すことができる。

- [0030] リン系酸化防止剤としては、2, 2'ーメチレンビス(4, 6ージー t ーブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2, 4ージー t ーブチルフェニル)ホスファイト、亜リン酸ビス[2, 4ービス(1, 1ージメチルエチル)ー6ーメチルフェニル]エチルエステル、テトラキス(2, 4ージー t ーブチルフェニル)[1, 1ービフェニル]ー4, 4'ージイルビスホスホナイト、ビス(2, 4ージー t ーブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6ージー t ーブチルー4ーメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等を示すことができる。

また、ラクトン系酸化防止剤としては、5, 7ージー t ーブチルー3ー(3, 4ージメチルフェニル)ー3Hーベンゾフランー2ーオン等と α ーキシレンとの反応生成物を挙げるることができる。

- [0031] 共役ジエン重合体環化物には、そのほか、必要に応じて、通常添加される各種の化合物を配合してもよい。そのような化合物としては、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン等の充填剤;粘着性付与剤(水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン);可塑剤(フタル酸エステル、グリコールエステル);界面活性剤;レベリング剤;紫外線吸収剤;光安定剤;脱水剤;ポットライフ延長剤(アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等);ハジキ改良剤;等の、接着剤に一般に使用されているものを挙げるることができる。

- [0032] 本発明の酸素吸収剤には、共役ジエン重合体環化物以外のポリマー材料を配合することができる。本発明の酸素吸収剤に、共役ジエン重合体環化物以外のポリマー材料を配合することにより、酸素吸収剤の引裂強さが向上する。

使用し得る共役ジエン重合体環化物以外のポリマー材料は、特に限定されないが、熱可塑性樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂に各種ゴムを併用することも可能である。

共役ジエン重合体環化物以外のポリマー材料は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

共役ジエン重合体環化物と共役ジエン重合体環化物以外のポリマー材料とを含有してなる酸素吸収剤において、共役ジエン重合体環化物の含有量は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上が更に好ましく、40重量%以上が特に好ましい。上記範囲内において、酸素吸収性と引裂強さとのバランスが良好に保たれ、共役ジエン重合体環化物の割合が高い程、酸素吸収性が良好なものとなる。

- [0033] 共役ジエン重合体環化物に併用し得る熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、ポリ α -オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、これら以外に、ポリスチレン等の芳香族ビニル樹脂;ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂;フッ素樹脂;メタクリル樹脂等のアクリル樹脂;ポリカーボネート樹脂;ポリウレタン樹脂;等を使用することもできる。

- [0034] ポリ α -オレフィン樹脂は、 α -オレフィンの単独重合体、2種類以上の α -オレフィンの共重合体又は α -オレフィンと α -オレフィン以外の単量体との共重合体の何れであってもよく、また、これらの(共)重合体を変性したものであってもよい。

ポリ α -オレフィン樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンの単独重合体又は共重合体、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、メタロセンポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、メタロセンポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン等の α -オレフィン単独重合体;エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ポリブテン-1共重合体、エチレン-環状オレフィン共重合体等; α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンとカルボン酸不飽和アルコールとの共重合体及びその鹼化物、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等; α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステル又は α 、 β -不飽和カルボン酸等との共重合体、例えば、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体(エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル

共重合体等)、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体(エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等)等;ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂;エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂;これらの混合物;等を挙げることができる。

[0035] ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロヘキサンジメタノールを共重合させたポリエチレンテレフタレート(共重合PET)等を挙げることができる。

ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12及びこれらの共重合体等を挙げることができる。

ポリビニルアルコール樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分又は完全鹸化物等を挙げることができる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリ α -オレフィン樹脂、とりわけ、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン単独重合体及びランダム及びブロック状のエチレン-プロピレン共重合体等のエチレンと α -オレフィンとの共重合体が共役ジエン重合体環化物との相溶性に優れるため好ましい。

ポリ α -オレフィン樹脂を配合することにより、本発明の酸素吸収剤の調製時に均一な配合が容易になる。

[0036] 本発明の酸素吸収剤における熱可塑性樹脂(C)の比率は、共役ジエン重合体環化物(A)、共役ジエン重合体環化物(B)及び熱可塑性樹脂(C)の合計量に対して、70重量%以下であることが好ましく、60重量%以下であることがより好ましい。

[0037] これらの熱可塑性樹脂と併用しうるゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)ゴム、ポリ(スチレン-ブタジエン)ゴム、ポリ(エチレン-プロピレン-ジエン)ゴム、アクリルゴム等を例示することができる。

[0038] 本発明の酸素吸収性多層体は、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層が、この順に積層されてなる多層体である。

本発明の酸素吸収性多層体の構造は、特に限定されず、フィルムであっても、シートであっても、又はそれ以外の構造を有していてもよい。

ガスバリアー材層は、外部からの気体の透過を阻止するために設けられる層である。ガスバリアー材層は、酸素吸収性多層体から、例えば、袋状の包装材料を構成したときに、外層となる。ガスバリアー材層の酸素透過度は加工性やコストが許す限りできるだけ小さくすることが好ましく、その膜厚に関係なく $100\text{cc}(20\mu)/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ (25°C、65%RH) 以下であることが必要であり、より好ましくは $50\text{cc}(20\mu)/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ (25°C、65%RH) 以下である。

[0039] ガスバリアー材層を構成するための材料は、酸素、水蒸気等の気体に対する透過性の低いものであれば、特に限定されず、金属、無機材料、樹脂等が用いられる。

金属としては、一般に気体透過性の低いアルミニウムが用いられる。金属は、箔としてこれを樹脂フィルム等に積層してもよく、蒸着によって樹脂フィルム等上にその薄膜を形成してもよい。

無機材料としては、シリカやアルミナ等の金属酸化物が用いられ、これらの金属酸化物を単独で又は併用して、樹脂フィルム等に蒸着して用いられる。

樹脂は、ガスバリアー性では金属及び無機材料に及ばないものの、機械的性質、熱的性質、耐薬品性、光学的性質及び製造方法において多用な選択肢があり、これらの利点からガスバリアー材層として好ましく使用されている。本発明のガスバリアー材層に使用される樹脂は特に限定されず、良好なガスバリアー性を有する樹脂であればいずれも使用することができるが、塩素を含まない樹脂を使用すると焼却処分時に有害ガスを発生することがないので好ましい。

これらのうち、樹脂フィルムに無機酸化物を蒸着した透明蒸着フィルムが好ましく用いられる。

[0040] ガスバリアー材層として用いられる樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、MXDナイロン（ポリメタキシリレンアジパミド）、及びこれらの共重合体等のポリアミド樹脂；ポリアラミド樹脂；ポリカーボネート

樹脂;ポリスチレン樹脂;ポリアセタール樹脂;フッ素樹脂;ポリエーテル系、アジペートエステル系、カプロラクトンエステル系、ポリ炭酸エステル系等の熱可塑性ポリウレタン;ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂;ポリアクリロニトリル; α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体;ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂;エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂;これらの混合物;等を挙げることができる。これらのガスバリアー材層に酸化アルミニウムや酸化シリコン等の無機酸化物の蒸着を行うこともできる。

[0041] これらの樹脂は、ガスバリアー性、強度や靱性や剛性等の機械的特性、耐熱性、印刷性、透明性、接着性等、所望の要求特性を勘案して、多層体とする目的に応じて適宜選択することができる。これらの樹脂は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0042] ガスバリアー材層として用いる樹脂には、熱安定剤;紫外線吸収剤;酸化防止剤;着色剤;顔料;中和剤;フタル酸エステル、グリコールエステル等の可塑剤;充填剤;界面活性剤;レベリング剤;光安定剤;アルカリ土類金属酸化物等の脱水剤;活性炭やゼオライト等の脱臭剤;粘着性付与剤(ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン);ポットライフ延長剤(アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等);ハジキ改良剤;他の樹脂(ポリ α -オレフィン等);等を配合することもできる。

また、必要に応じて、ブロッキング防止剤、防曇剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、難燃剤、カップリング剤、発泡剤、離型剤等を添加することができる。

[0043] ガスバリアー材層の外側に、耐熱性付与等の目的で、保護層を形成することができる。

保護層に用いる樹脂としては、高密度ポリエチレン等のエチレン重合体;プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体等のプロピレン重合体;ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド;ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル;等を挙げることができる。これらのうち、ポリアミド及びポリエステルが好ましい。

なお、ガスバリアー材層として、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、無機酸化物蒸着フィルム、塩化ビニリデン被覆フィルム等を使用した場合は、これらのガスバリアー材層が同時に保護層としても機能する。

- [0044] 本発明の酸素吸収性多層体の酸素吸収剤層は、ガスバリアー材層を透過してくる外部からの酸素を吸収する。また、酸素吸収性多層シートからなる包装材料を用いて、例えば、袋状の包装容器を構成したときに、密封材層を介して包装材料内部の酸素を吸収する機能を有する層となる。

本発明の酸素吸収性多層体の酸素吸収剤層は、本発明の酸素吸収剤を含有してなる。

本発明の酸素吸収性多層体において、酸素吸収剤層は、本発明の効果を損なわない限り、共役ジエン重合体環化物以外の公知の酸素吸収性成分を含有していてもよい。共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分の量は、酸素吸収性成分の全量(共役ジエン重合体環化物と共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分との合計量)に対して、50重量%未満、好ましくは40重量%未満、更に好ましくは30重量%未満である。

- [0045] 本発明の酸素吸収性多層体において、密封材層は、熱によって溶融して相互に接着する(ヒートシールされる)ことによって、包装容器に包装容器外部と遮断された空間を形成する機能を有し、かつ、包装容器内部において酸素吸収剤層と被包装物との直接接触を防ぎつつ酸素を透過させて酸素吸収剤層に吸収させる層である。

- [0046] 密封材層の形成に用いられるヒートシール性樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンの単独重合体、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、メタロセンポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン;エチレンと α -オレフィンとの共重合体

、例えば、エチレンープロピレン共重合体； α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体；ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；等が挙げられる。

これらの樹脂は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

- [0047] ヒートシール性樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤；粘着性付与剤(水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン等)；帯電防止剤；充填剤；可塑剤(フタル酸エステル、グリコールエステル等)；界面活性剤；レベリング剤；耐熱安定剤；耐候性安定剤；紫外線吸収剤；光安定剤；脱水剤；ポットライフ延長剤(アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等)；ハジキ改良剤；ブロッキング防止剤；防曇剤；滑剤；補強材；難燃剤；カップリング剤；発泡剤；離型剤；着色剤；顔料；等を添加することができる。

酸化防止剤としては、共役ジエン重合体環化物に添加しうるものと同様の種類のものを挙げることができる。

ブロッキング防止剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、でんぷん等を示すことができる。ブロッキング防止剤は、樹脂に練り込んでもよく、樹脂の表面に付着させてもよい。

- [0048] 防曇剤としては、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンジラウレート、トリグリセリンモノオレエート等の高級脂肪酸グリセリド；ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールパルミテート、ポリエチレングリコールステアレート等のポリエチレングリコール高級脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級脂肪酸アルキルエーテル；等

を挙げることができる。

- [0049] 滑剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；高級脂肪酸エステル；ワックス；等を挙げることができる。

帯電防止剤としては、高級脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステル等を挙げることができる。

補強材としては、金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げることができる。

難燃剤としては、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、ハロゲン化物等を挙げることができる。

- [0050] カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、クロム系又はアルミニウム系等のカップリング剤を挙げることができる。

着色剤ないし顔料としては、フタロシアニン系、インジゴ系、キナクリドン系、金属錯塩系等の各種アゾ系顔料；塩基性及び酸性の水溶性染料；アゾ系、アントラキノン系及びペリレン系の油溶性染料；酸化チタン系、酸化鉄系、複合酸化物系等の金属酸化物；クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系等のその他の無機顔料を挙げることができる。

発泡剤としては、塩化メチレン、ブタン、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコーンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等を挙げることができる。

- [0051] また、ヒートシール性樹脂に、脱臭剤や吸着剤を含有させることができる。これにより、臭気成分が吸着・分解等されて、臭気成分が多層体の外側又は内側へ移行することを有効に防止できる。

脱臭剤や吸着剤としては、それ自体公知のもの、例えば、天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、活性炭、添着活性炭、活性白土、活性酸化アルミニウム、クレー、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、合成ハイドロタルサイト、アミン担持多孔性シリカ等を挙げることができる。これらのうち、

アルデヒドとの反応性の観点からは、アミン担持多孔質シリカ等のアミノ基を含むものが好ましい。

これらの脱臭剤や吸着剤は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

また、これらの脱臭剤や吸着剤は、密着材層に容易に均一に分布させるため、分散平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

- [0052] 本発明の密封材層の 25°C における酸素透過度は、層の数や膜厚、構成材料によらずに $200\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}(25^{\circ}\text{C}, 65\%\text{RH})$ 以上であることが好ましく、 $400\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}(25^{\circ}\text{C}, 65\%\text{RH})$ 以上であることが特に好ましい。密封材層の酸素透過度が $200\text{cc}(20\mu\text{m})/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}(25^{\circ}\text{C}, 65\%\text{RH})$ より低いと、酸素吸収剤層により行われる酸素吸収に対して律速となり、包装容器の酸素吸収速度が低下する恐れがある。

なお、透過度は、単位分圧差で単位時間に単位面積の試験片を通過する気体の体積で表され、JIS K7126「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」に規定された方法によって測定することができる。

- [0053] 本発明の酸素吸収性多層体は、基本的に、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層がこの順に積層されてなるが、必要に応じて支持基材層を有していてもよい。支持基材層を構成する材料としてはポリ α -オレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル樹脂；ポリアミド6やポリアミド6-ポリアミド66共重合体等のポリアミド樹脂；天然繊維；合成繊維；これらを抄造して得られる紙；が用いられる。

支持基材層は、酸素吸収剤層とガスバリアー材層との間に設けてもよく、酸素吸収剤層／ガスバリアー材層／支持基材層の順に設けてもよい。

- [0054] また、各層間を接着するために接着剤層を形成してもよい。接着剤層には、熱によって熔融し相互に融着し得る樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。このような樹脂の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体又は共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共

重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体；ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン(共)重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；等を挙げることができる。

- [0055] 本発明の酸素吸収性多層体を構成するガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層の各厚さ及び酸素吸収性多層体の全体の厚さは、その用途によって適宜選定すればよい。

各層の厚さが薄すぎると、厚さが不均一となったり、剛性や機械的強度が不足したりする恐れがある。また、ヒートシール性樹脂の場合には、厚すぎても薄すぎてもヒートシール性が発揮されない恐れがある。

- [0056] 本発明の酸素吸収性多層体の製造方法は特に限定されず、多層体を構成する各層の単層フィルム又はシートを得て、これらを積層してもよく、多層体を直接成形してもよい。

単層フィルム又はシートは、公知の方法で製造することができる。例えば、各層を構成する樹脂組成物等を溶媒に溶かした後、概ね平坦な面上に溶液を塗布・乾燥する溶液キャスト法によりフィルム又はシートが得られる。また、例えば、各層を構成する樹脂組成物等を押出機で熔融混練した後、Tダイ、サーキュラーダイ(リングダイ)等を通して所定の形状に押出すことにより、Tダイ法フィルム又はシート、ブローンフィルム又はシート等が得られる。押出機としては、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー等の混練機を使用することができる。Tダイフィルム又はシートはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルム又はシートとすることができる。

以上のようにして得られた単層フィルム又はシートから、押出しコート法や、サンドイッチラミネーション、ドライラミネーションによって多層体を製造することができる。

- [0057] 多層体の製造には、公知の共押出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押出機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押出成形を行えばよい。

共押出成形法としては、共押出ラミネーション法、共押出シート成形法、共押出インフレーション成形法等を挙げることができる。

一例を示せば、水冷式又は空冷式インフレーション法により、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層を、それぞれ、構成する各樹脂を、数台の押出機によりそれぞれ溶融加熱し、多層環状ダイから、例えば、190～210℃の押出温度で押出し、直ちに冷却水等の液状冷媒により急冷固化させることによってチューブ状原反とすることができる。

- [0058] 多層体の製造に当たっては、密封材用樹脂、共役ジエン重合体環化物、ガスバリアー材層用樹脂、及び必要に応じて使用する支持基材層用樹脂等の温度を160～250℃とすることが好ましい。160℃未満では厚さむらや多層体の切断を生じ、250℃を超えると多層体の切断を引き起こす場合がある。より好ましくは、170～230℃である。

多層体製造時の巻取り速度は、通常、2～200m/分、好ましくは50～100m/分である。巻取り速度が2m/分以下であると生産効率が悪くなる恐れがあり、200m/分を超えると多層体の冷却を十分に行うことができず、巻取り時に融着する場合がある。

- [0059] 多層体が延伸可能な材料からなり、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン等のように、延伸することによってその特性が向上する場合は、共押出によって得られた多層シートを更に一軸又は二軸延伸することができる。必要であれば、更にヒートセットすることもできる。

延伸倍率は、特に限定されないが、通常、縦方向(MD)及び横方向(TD)に、それぞれ、1～5倍、好ましくは、縦横方向に、それぞれ、2.5～4.5倍である。

延伸は、テンター延伸方式、インフレーション延伸方式、ロール延伸方式等の公知の方法で行うことができる。延伸の順序は、縦横いずれが先でも構わないが、同時が好ましく、チューブラー同時二軸延伸法を採用してもよい。

- [0060] また、ガスバリアー材層には、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷等を施すことができる。

- [0061] 本発明の酸素吸収性多層体は、各種形状の包装容器に成形して使用することが

可能である。

包装容器は、その目的、用途等により、密封材層側を内面として、種々の形態の容器、例えば、ゲーベルトップ、ブリックタイプ、立方体、正四面体等の形状を有する液体包装用容器、その他トレーやカップ状の容器、パウチ状の容器等として使用することができる。

これらの包装容器を得るための成形法は、特に限定されず、酸素吸収性多層体を、これを構成する樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形、真空成形、圧空成形、プレス成形等の熱成形法によって成形すればよい。また、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、又はインフレーション延伸法等により、一軸又は二軸延伸することによって、延伸された成形品を得ることができる。

- [0062] 本発明の酸素吸収性多層体から得られる包装容器は、例えば、牛乳、ジュース、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料；調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料；ジャム、クリーム、チョコレートペースト、ヨーグルト、ゼリー等のペースト状食品；液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品；等に代表される液体系食品や、そば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺；精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、お粥等の加工米製品類；粉末スープ、だしの素等の粉末調味料；等に代表される高水分食品、コンビニエンスストアで使用される弁当箱；その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品；液体及びペースト状の医薬品；化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤等の化粧用品；シャンプー、石鹸、洗剤等の洗剤類；電子材料、記録媒体；等種々の物品を収納することができる。

本発明の包装容器は、容器外部から酸素が侵入することがなく、また容器内部の酸素は酸素吸収剤層によって吸収されることから、物品の酸化腐食等が防止され、長期間の良好な品質保持が可能となる。

実施例

- [0063] 以下に製造例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は特に断りのない限り、質量基準である。

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

[共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量(Mw)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算分子量として求める。

[0064] [共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率]

下記(i)及び(ii)の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

(i) M. A. Golub and J. Heller, Can. J. Chem. , 第41巻, p. 937(1963)

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci.:Poly. Chem. Ed. , 第17巻, p. 3027(1979).

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率(\%)} = 100 \times (SB - SA) / SB$$

[0065] [酸素濃度]

酸素濃度計(米国セラマテック社製 フードチェッカー HS-750)を用いて測定する。

[0066] [酸素吸収後の臭気]

酸素吸収剤フィルムを100mm×100mmの大きさに裁断し、300mm×400mmの大きさのアルミパウチ(桜物産社製「ハイレトルトアルミ ALH-9」)に入れ、内部の空気を完全に除去した後、100ccの空気を封入して、60℃で7日間保存した後、開

封して、下記の基準に従って、5名のパネルメンバーによる臭いの評価を行い、その評価点を平均する。評価点の小さい方が、より臭いが少ない。

全く臭いが感じられない……評価点 0

僅かに臭いが感じられる……評価点 1

少し酸臭が感じられる……評価点 2

酸臭が強い……評価点 4

酸臭がかなり強い……評価点 5

[0067] [酸素吸収性]

厚さ30 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルム(メルトフローレート6. 9、出光石油化学社製、商品名「F-734NP」を用いて作成したもの)を密封材フィルムとして、厚さ20 μ mのポリビニルアルコールフィルム(メルトフローレート5. 5、クラレ社製、商品名「エバーL105」を用いて作成したもの)をガスバリアー材フィルムとして用いて、ホットロールラミネーター(Gmp CO. LTD社製、商品名「EXCELAM II 355Q」)により、ガスバリアー材フィルム/酸素吸収剤フィルム/密封材フィルムの順になるようにラミネート接着させる。得られたラミネートフィルムを縦×横が200mm×100mmの寸法になるように二つ折りして2辺をヒートシールして袋を形成し、次いで100ccの空気(酸素濃度20. 7%)を含むように残りの一边をヒートシールして密封する。

これを23℃で7日間保存した後、袋内の酸素濃度を測定する。

この酸素濃度が低いほど、酸素吸収性に優れている。

[0068] (製造例1:共役ジエン重合体環化物A1の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン(シス-1, 4構造単位73%、トランス-1, 4構造単位22%、3, 4構造単位5%、重量平均分子量154, 000)300部を、シクロヘキサン700部とともに仕込み、反応器内を窒素置換した。内容物を75℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをシクロヘキサンに完全に溶解した後、水分量が150ppm以下のp-トルエンスルホン酸3. 0部を25%トルエン溶液として投入し、80℃以下で環化反応を行った。7時間反応を継続した後、25%炭酸ナトリウム水溶液1. 16部を投入して反応を停止した。80℃で共沸還流脱水により水分を除去した後、孔径2 μ mのガラス繊維

フィルターを用いて、系中の触媒残渣を除去して、ポリイソブレン環化物A10の溶液を得た。

- [0069] 得られたポリイソブレン環化物A10の溶液に、ポリイソブレン環化物A10に対して、100ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン及び同じく200ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物A1を得た。共役ジエン重合体環化物A10の不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定したところ、不飽和結合減少率は71.7%、重量平均分子量は142,000であった。

この共役ジエン重合体環化物A1を短軸混練押出機(池貝社製、短軸混練押出機(40φ、L/D=25、ダイスφ=3mm、一穴))を使用して、シリンダー1の温度:140℃、シリンダー2の温度:150℃、シリンダー3の温度:160℃、シリンダー4の温度:170℃、ダイスの温度:170℃、回転数25rpmの混練条件で混練して、ペレット化し、ペレットa1を得た。

- [0070] (製造例2:共役ジエン重合体環化物B1/ポリエチレンブレンド物の製造)

p-トルエンスルホン酸の使用量を2.19部に変更し、環化反応後に添加する25%炭酸ナトリウム水溶液の量を0.84部に変更するほかは、製造例1と同様にして、ポリイソブレン環化物B10の溶液を得た。得られたポリイソブレン環化物B10の溶液に、ポリイソブレン環化物B10に対して、400ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、同じく800ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト及びポリエチレンペレット(メルトフローレート=4.0、出光石油化学社製、商品名「モアテック0438」)100部を添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物B1/ポリエチレンブレンド物を得た。共役ジエン重合体

環化物B10の不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定したところ、不飽和結合減少率は48.9%、重量平均分子量は141,000であった。

この共役ジエン重合体環化物B1／ポリエチレンブレンド物を製造例1と同様の混練条件で混練して、ペレット化し、ブレンドペレットb11を得た。

また、ポリエチレンペレットの量を共役ジエン重合体環化物B1の等量(300部)又は6倍量(1,800部)とするほかは製造例2と同様にして、共役ジエン重合体環化物B1／ポリエチレンブレンド物のブレンドペレットb12及びb13を得た。

[0071] (製造例3:共役ジエン重合体環化物A2の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したスチレンーイソプレنبロック共重合体(重量平均分子量118,000、スチレン単位含有量15%、スチレン連鎖部分の重量平均分子量11,700)300部を、シクロヘキサン700部とともに仕込み、反応器内を窒素置換した。内容物を75℃に加温して攪拌下でスチレンーイソプレنبロック共重合体をシクロヘキサンに完全に溶解した後、水分量が150ppm以下のp-トルエンスルホン酸3.3部を15%トルエン溶液として投入し、77.5℃以下で環化反応を行った。7時間反応を継続した後、25%炭酸ナトリウム水溶液1.50部を投入して反応を停止した。80℃で共沸還流脱水により水分を除去した後、孔径2 μ mのガラス繊維フィルターを用いて、系中の触媒残渣を除去して、スチレンーイソプレنبロック共重合体環化物A20の溶液を得た。

得られたスチレンーイソプレنبロック共重合体環化物A20の溶液に、スチレンーイソプレنبロック共重合体環化物A20に対して、100ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]及び同じく2,000ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイトを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物A2を得た。共役ジエン重合体環化物A20の不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定したところ、不飽和結合減少率は68.8%、重量平均分子量は99,800であった。

この共役ジエン重合体環化物A2を短軸混練押出機(池貝社製、短軸混練押出機(40φ、L/D=25、ダイスφ=3mm、一穴))を使用して、シリンダー1の温度:140℃、シリンダー2の温度:170℃、シリンダー3の温度:180℃、シリンダー4の温度:180℃、ダイスの温度:170℃、回転数25rpmの混練条件で混練して、ペレット化し、ペレットa2を得た。

[0072] (製造例4:共役ジエン重合体環化物B2の製造)

p-トルエンスルホン酸の使用量を2.48部に変更し、環化反応後に添加する25%炭酸ナトリウム水溶液の量を0.93部に変更するほかは、製造例3と同様にして、スチレン-イソプレンブロック共重合体環化物B20の溶液を得た。得られたスチレン-イソプレンブロック共重合体環化物B20の溶液に、スチレン-イソプレンブロック共重合体環化物B20に対して、200ppmに相当する量のヒンダードフェノール系酸化防止剤ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、同じく3,000ppmに相当する量のリン系酸化防止剤2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の酸化防止剤含有共役ジエン重合体環化物B2を得た。共役ジエン重合体環化物B20の不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定したところ、不飽和結合減少率は50.2%、重量平均分子量は106,000であった。

この共役ジエン重合体環化物B2を製造例3と同様の混練条件で混練して、ペレット化し、ペレットb2を得た。

[0073] (実施例1~8及び比較例1~4)

ペレットa1、a2、ブレンドペレットb11、b12及びb13、並びにb2を、表1に示す配合で混合し、製造例1と同様にして、但し、混練条件をシリンダー1の温度:145℃、シリンダー2の温度:175℃、シリンダー3の温度:185℃、シリンダー4の温度:190℃、ダイスの温度:190℃、回転数25rpmとして、表1に示すブレンドペレットe~l(酸素吸収剤P1~P8)及びブレンドペレットa~d(酸素吸収剤PC1~PC4)を得た。

[0074] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ペレット記号			e	f	g	h	i	j
原料ペレット成分		不飽和結合減少率(%)						
a1	共役ジエン重合体環化物A1	71.7	64	75	87	64	—	—
a2	共役ジエン重合体環化物A2	68.8	—	—	—	—	75	70
環化物Aの合計			64	75	87	64	75	70
ブレンド	ブレンドペレット記号		b11	b11	b11	b12	b13	—
	共役ジエン重合体環化物B1	48.9	27	18.75	9.75	27	18.75	—
	ポリエチレン(PE)	—	9	6.25	3.25	27	112.5	—
b2	共役ジエン重合体環化物B2	50.2	—	—	—	—	—	30
環化物Bの合計			27	18.75	9.75	27	18.75	30
(環化物B+PE)の合計			36	25	13	54	131.25	30
環化物A/環化物B比 (ポリエチレンを除く)			70/30	80/20	90/10	70/30	80/20	70/30
ポリエチレン含有率(%)			9	6.25	3.25	22.88	54.55	0
酸素吸収剤			P1	P2	P3	P4	P5	P6

			実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ペレット記号			k	l	a	b	c	d
原料ペレット成分								
a1	共役ジエン重合体環化物A1	71.7	75	—	100	—	—	—
a2	共役ジエン重合体環化物A2	68.8	—	80	—	—	100	—
環化物Aの合計			75	80	100	0	100	0
ブレンド	ブレンドペレット記号		—	—	—	b11	—	—
	共役ジエン重合体環化物B1	48.9	—	—	—	75	—	—
	ポリエチレン(PE)	—	—	—	—	25	—	—
b2	共役ジエン重合体環化物B2	50.2	25	20	—	—	—	100
環化物Bの合計			25	20	0	75	0	100
(環化物B+PE)の合計			25	20	0	100	0	100
環化物A/環化物B比 (ポリエチレンを除く)			75/25	80/20	100/0	0/100	100/0	0/100
ポリエチレン含有率(%)			0	0	0	25	0	50
酸素吸収剤			P7	P8	PC1	PC2	PC3	PC4

[0075] (実施例9～16及び比較例5～8)

ラボプラストミル短軸押出機(東洋精機製作所社製)にTダイ(ダイ温度200℃)及び二軸延伸試験装置(東洋精機製作所社製)を接続して構成した成型装置から、ブレンドペレットe～l(酸素吸収剤P1～P8)及びペレットa～d(酸素吸収剤PC1～PC4)を、幅100mm、厚さ20～25 μ mの酸素吸収剤フィルム(F1～F8、及びFC1～FC4)として押し出した。得られた酸素吸収剤フィルムについて、酸素吸収後の臭気及び酸素吸収性を評価した。

結果を表2に示す。

[0076] [表2]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
酸素吸収剤	P1	P2	P3	P4	P5	P6
フィルム記号	F1	F2	F3	F4	F5	F6
酸素吸収後の臭気	1.8	1.6	1.5	1.8	1.6	1.3
酸素吸収性	0.1	0.4	0.9	0.2	0.8	0.1

	実施例15	実施例16	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
酸素吸収剤	P7	P8	PC1	PC2	PC3	PC4
フィルム記号	F7	F8	FC1	FC2	FC3	FC4
酸素吸収後の臭気	1.1	1.2	1.4	4.2	1.2	4.2
酸素吸収性	0.2	0.3	20.4	0.1	20.4	0.3

[0077] 表1及び表2の結果から、共役ジエン重合体環化物として、共役ジエン重合体環化物(A)と、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)よりも5ポイント以上小さい不飽和結合減少率(%)を有する共役ジエン重合体環化物(B)とを含有してなる本発明の酸素吸収剤フィルムは、酸素吸収後の臭気が少ないことが分かる。

また、本発明の上記酸素吸収剤フィルムを用いて得られる酸素吸収性多層体は、優れた酸素吸収性を示すことがわかる。

これに対して、共役ジエン重合体環化物として共役ジエン重合体環化物(A)のみを含有してなる酸素吸収剤フィルムFC1及びFC3(比較例1及び3)は、酸素吸収後の臭気が少ないものの、これらを用いて得られる酸素吸収性多層体は、酸素吸収性に劣ることが分かる。

他方、共役ジエン重合体環化物として共役ジエン重合体環化物(B)のみを含有してなる酸素吸収剤フィルムFC2及びFC4(比較例2及び4)は、これを用いて得られる酸素吸収性多層体の酸素吸収性に優れるものの、酸素吸収後の臭気強いことが分かる。

請求の範囲

- [1] 共役ジエン重合体環化物(A)と、共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率(%)よりも5ポイント以上小さい不飽和結合減少率(%)を有する共役ジエン重合体環化物(B)と、を含有してなる酸素吸収剤。
- [2] 共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率が60%以上である請求の範囲第1項に記載の酸素吸収剤。
- [3] 共役ジエン重合体環化物(A)の不飽和結合減少率が65～75%である請求の範囲第2項に記載の酸素吸収剤。
- [4] 共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率が60%未満である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [5] 共役ジエン重合体環化物(B)の不飽和結合減少率が40～55%である請求の範囲第4項に記載の酸素吸収剤。
- [6] 共役ジエン重合体環化物(A)／共役ジエン重合体環化物(B)の含有量比率が、重量比で60／40～95／5である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [7] 共役ジエン重合体環化物(A)及び共役ジエン重合体環化物(B)の重量平均分子量が共に10,000～1,000,000である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [8] 共役ジエン重合体環化物(A)及び／又は共役ジエン重合体環化物(B)が、それぞれ独立して、ポリイソプレン環化物又はスチレンーイソプレنبロック共重合体環化物である、請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [9] 共役ジエン重合体環化物(A)がスチレンーイソプレنبロック共重合体環化物であり、共役ジエン重合体環化物(B)がポリイソプレン環化物である、請求の範囲第8項に記載の酸素吸収剤。
- [10] 共役ジエン重合体環化物(A)がポリイソプレン環化物であり、共役ジエン重合体環化物(B)がスチレンーイソプレنبロック共重合体環化物である、請求の範囲第8項に記載の酸素吸収剤。
- [11] 更に熱可塑性樹脂(C)を含有してなり、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計

量に対する(C)成分の比率が70重量%以下である請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の酸素吸収剤。

- [12] 熱可塑性樹脂(C)が、ポリ α -オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリビニルアルコール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求の範囲第11項に記載の酸素吸収剤。
- [13] 10～8,000ppmの酸化防止剤を含有する請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [14] ガスバリアー材層、請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の酸素吸収剤を含有してなる酸素吸収剤層、及び密封材層が、この順に積層されてなる酸素吸収性多層体。
- [15] フィルム又はシートの形態を有する請求の範囲第14項に記載の酸素吸収性多層体。
- [16] 請求の範囲第14項又は第15項に記載の酸素吸収性多層体からなる包装容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/26(2006.01), A23L3/3436(2006.01), B32B27/18(2006.01), C08L15/00(2006.01), C08L101/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/26, A23L3/3436, B32B27/18-27/26, C08L15/00-15/02, C08L101/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-347399 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 2003-12944 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text & US 2002/146527 A1 & EP 1253171 A1	1-16
A	JP 60-223804 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Full text (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2006 (07.04.06)

Date of mailing of the international search report
23 May, 2006 (23.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/26 (2006. 01), A23L3/3436 (2006. 01), B32B27/18 (2006. 01), C08L15/00 (2006. 01),
C08L101/00 (2006. 01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/26, A23L3/3436, B32B27/18-27/26, C08L15/00-15/02, C08L101/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-347399 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999. 12. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-12944 A (東洋製罐株式会社) 2003. 01. 15, 全文 & US 2002/146527 A1 & EP 1253171 A1	1-16
A	JP 60-223804 A (日本合成ゴム株式会社) 1985. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2006

国際調査報告の発送日

23. 05. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 知宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3344